

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Publication (A)

(11) Patent Number: 2000-149994 (P2000-149994A)

(43) KOHYO Publication Date: May 30, 2000

5 (51) Int.Cl.⁷ ID Symbol FI Theme Code (Reference)

H01M 10/40 H01M 10/40 B 5H014

Z 5H029

4/02 4/02 B

Request for Examination: Not Requested

10 Number of Claims: 1 OL (Total Number of Pages: 7)

(21) Application Number: H10-326792

(22) Filing Date: November 17, 1998

(71) Applicant: 000003539

Toshiba Battery Co., Ltd.

15 3-4-10, Minami Shinagawa, Shinagawa-ku,
Tokyo

(72) Inventor: Kenji TSUCHIYA

c/o Toshiba Battery Co., Ltd.

20 3-4-10, Minami Shinagawa, Shinagawa-ku,
Tokyo

(74) Attorney: 100058479

Takehiko SUZUE, Patent Attorney

(and six others)

File Forming Term (Reference)

25 5H014 AA06 CC01 CC07 HH06

5H029 AJ14 AK02 AK03 AL06 AM03

AM04 AM05 AM07 AM16 BJ04
BJ12 CJ01 DJ06 DJ12 EJ12
HJ03 HJ12

2000-149994

(54) [Title of the Invention]

Polymer electrolyte lithium secondary battery

(57) [Abstract]

5 [Problem]

To provide a highly reliable polymer electrolyte lithium secondary battery in which shorts caused by lithium dendrite formation during charge/discharge can be prevented, and internal shorts can be prevented during the manufacturing process.

10 [Means of Solution]

A polymer electrolyte lithium secondary battery obtained by laminating a plurality of unit cells comprising a lithium ion storable /dischargeable positive electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer, a lithium ion storable /dischargeable negative
15 electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer and a lithium ion storable /dischargeable positive electrode, in this order, such that the surface area of the negative electrode is larger than that of the positive electrode, and the dimensions of the negative electrode are identical to those of the electrolyte layer, characterized in that radii
20 are provided, or chamfers are made, in at least two corners of the positive electrodes and the negative electrodes, and the electrolyte layers.

[Claims]

[Claim 1]

25 A polymer electrolyte lithium secondary battery obtained by laminating a plurality of unit cells comprising a lithium ion storable

/dischargeable positive electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer, a lithium ion storable /dischargeable negative electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer and a lithium ion storable /dischargeable positive electrode, in this order, such that the surface area of the negative electrode is larger than that of the positive electrode, and the dimensions of the negative electrode are identical to those of the electrolyte layer,

characterized in that radii are provided, or chamfers are made, in at least two corners of the positive electrodes and the negative electrodes, and the electrolyte layers.

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to a polymer electrolyte lithium secondary battery.

[0002] [Prior Art]

In the wake of developments in electronic equipment in recent years there has been a growing demand for small, light secondary batteries having a high energy density and which can also be repeatedly recharged. As such secondary batteries are known for instance nonaqueous electrolyte secondary batteries that comprise a negative electrode with lithium or lithium alloys as active substances; a positive electrode comprising collectors onto which is applied a suspension containing active substances of oxides such as oxides of molybdenum, vanadium, titanium, niobium or the like, sulfides, or selenides; and a nonaqueous electrolyte solution.

[0003] However, secondary batteries comprising negative

electrodes with lithium or lithium alloys as the active material are problematic in that their charge-and-discharge cycle life is short owing to the formation of lithium dendrites as a result of repeated charge-and-discharge cycles.

5 [0004] In consequence, nonaqueous electrolyte secondary batteries have been proposed that use collectors onto which is applied a suspension containing carbonaceous materials that store and discharge lithium ions, such as coke, graphite, carbon fibers, resin-calcination products, pyrolysis gaseous-phase carbon or the like. Such
10 secondary batteries allow increasing battery life and safety, as they can improve degradation of the negative electrode properties caused by dendrite deposition.

 [0005] In this context, US Patent No. 5,429,981 discloses a rechargeable lithium intercalation battery, i.e. a polymer electrolyte
15 lithium secondary battery, having a hybrid polymer electrolyte that is imparted pliability through the addition of a polymer to a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte layer. Such a polymer electrolyte lithium secondary battery is manufactured in accordance with the following method.

20 [0006] First, a plasticizer that can be later removed such as DBP (dibutyl phthalate), a copolymer of VdF (vinylidene fluoride) and hexafluoropropylene (HFP), and a lithium storable /dischargeable positive electrode material are mixed in the presence of a solvent, the mixture is then molded into a sheet and the obtained sheet is
25 laminated onto a collector to manufacture thereby a positive electrode material not impregnated with electrolyte solution. A separator sheet

not impregnated with electrolyte solution is also manufactured by mixing in the presence of a solvent a plasticizer and a VdF-HFP copolymer and by molding the mixture into a sheet. A negative electrode material not impregnated with electrolyte solution is further manufactured by mixing in the presence of a solvent a plasticizer, a VdF-HFP copolymer, and a lithium storable /dischargeable carbonaceous material, by molding the mixture into a sheet, and by laminating the obtained sheet onto a collector. The positive electrode material, the separator sheet, the negative electrode material, the separator sheet and the positive electrode material are laminated next in this order, and are thermocompressed to manufacture thereby unit cells not impregnated with electrolyte solution. The surface area of the negative electrodes is made greater than that of the positive electrodes to prevent lithium dendrites. In order to prevent internal shorts among positive and negative electrodes the separator sheets have the same surface area as the negative electrode material. Subsequently, the plasticizer in the unit cells is removed by solvent extraction. Thereafter, the unit cells are plurally laminated, are connected in parallel, and are impregnated with a nonaqueous electrolyte solution to manufacture thereby a polymer electrolyte lithium secondary battery. In order to connect such a secondary battery to an external load, such conventional polymer electrolyte lithium secondary batteries have a constitution in which two positive electrode terminal sections and negative electrode sections protrude respectively from one side each of the unit cells, such that the tips of the terminal sections of the positive electrodes and of the terminal sections of the

negative electrodes are connected each with external leads; since the unit cells are reliably free of liquid components and the constituent layers are integrated as a single body, convenient sheathing material such as laminate film or the like can be used in these conventional polymer electrolyte lithium secondary batteries, which are excellent as regards thinness, light weight and safety.

[0007] [Problem to be Solved by the Invention]

To prevent dendrite formation in conventional polymer electrolyte lithium secondary batteries, however, the surface area of the negative electrodes is greater than that of the positive electrodes; this is problematic in that bending of the corners of the negative electrodes may result in contact between these unit cells and positive electrodes of neighboring unit cells, causing an internal short as a result.

[0008] An object of the present invention is to provide a polymer electrolyte lithium secondary battery that allows preventing shorts by dendrite formation upon charge-discharge, and internal shorts during manufacturing processes.

[0009] [Means for Solving the Problems]

The polymer electrolyte lithium secondary battery of the present invention is a polymer electrolyte lithium secondary battery obtained by laminating a plurality of unit cells comprising a lithium ion storable /dischargeable positive electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer, a lithium ion storable /dischargeable negative electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer and a lithium ion storable /dischargeable positive

electrode, in this order, such that the surface area of the negative electrode is larger than that of the positive electrode, and the dimensions of the negative electrode are identical to those of the electrolyte layer, characterized in that radii are provided, or chamfers are made, in at least two corners of the positive electrodes and the negative electrodes, and the electrolyte layers.

[0010] [Embodiment of the Invention]

The polymer electrolyte lithium secondary battery according to the present invention is described next with reference to FIG. 1 and FIG. 2.

[0011] A plurality of unit cells, for instance three unit cells $1_1 - 1_3$ are laminated onto one another and are connected in parallel. Each unit cell $1_1 - 1_3$ has a constitution of a lithium ion storable /dischargeable positive electrode 2, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer 3, a lithium ion storable /dischargeable negative electrode 4, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer 3 and a lithium ion storable /dischargeable positive electrode 2 laminated in this order and integrated as a unit.

[0012] The negative electrode 4 has a larger surface area than the positive electrodes 2, while the electrolyte layer 3 has the same surface area as the negative electrode 4.

[0013] The positive electrodes 2 have each a positive electrode layer 7 supported on a collector 6 having a band-like terminal section 5 protruding outwards. The negative electrode 4 has a negative electrode layer 10 supported on a collector 9 having a band-like terminal section 8 protruding outwards. The band-like terminal

sections 5 of the positive electrodes 2 and the band-like terminal section 8 of the negative electrode 4 protrude respectively from the same side of the unit cells $1_1 - 1_3$, the band-like terminal sections 5 of the positive electrodes 2 being arranged opposite one another flanking the negative electrode 4.

[0014] As illustrated in FIG. 2, radii 11 are provided at each of the two corners of the positive electrode 2, at positions opposite the side out of which the band-like terminal sections 5, 8 protrude. Also, radii 12 are provided at each of the two corners of the mutually equidimensional negative electrode 4 and the electrolyte layer 3, at positions opposite the side out of which the band-like terminal sections 5, 8 protrude.

[0015] The unit cells $1_1 - 1_3$ are each enveloped in a sheathing film 13, the opening whereof is airtight-sealed by welding. The ends of the band-like terminal sections 5 of the positive electrodes 2 of the unit cells $1_1 - 1_3$ are bundled together inside the sheathing film 13 and are connected to one end of an external lead 14. The external lead 14 protrudes outwards through the welded portion 15 of the sheathing film 13. The band-like terminal section 8 of the negative electrode 4 of the unit cells $1_1 - 1_3$ is connected to one end of an external lead (not shown in the figure) inside the sheathing film 13, such that this external lead protrudes outwards through the welded portion 15 of the sheathing film 13.

[0016] The positive electrodes 2, the lithium ion-conductive polymer electrolyte layer 3, the negative electrode 4 and the sheathing film 13 are explained next.

[0017] 1) Positive electrodes 2

In the constitution of these positive electrodes 2, a positive electrode layer 7 containing an active substance for storing /discharging lithium ions, a nonaqueous electrolyte solution and a polymer holding this electrolyte solution, are provided onto both sides of a collector 6 made of aluminum and having an aluminum band-like terminal section 5.

[0018] The active substance may be an oxide (for instance, lithium manganese composite oxides such as LiMn_2O_4 or the like, manganese dioxide, lithium-containing nickel oxides such as LiNiO_2 or the like, lithium-containing cobalt oxides such as LiCoO_2 or the like, lithium-containing nickel cobalt oxides, amorphous vanadium pentoxide containing lithium, etc.), or chalcogenides (e.g., titanium disulfide, molybdenum disulfide, etc.). Among these are preferably used lithium manganese composite oxides, lithium-containing cobalt oxides and lithium-containing nickel oxides.

[0019] The nonaqueous electrolyte solution is prepared by dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent.

[0020] Nonaqueous solvents include for instance ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate (EMC), γ -butyrolactone (γ -BL), sulfolane, acetonitrile, 1, 2-dimethoxyethane, 1,3-dimethoxypropane, dimethyl ether, tetrahydrofuran (THF), 2-methyl tetrahydrofuran, etc. The nonaqueous solvents may be used singly or in mixtures of two or more.

[0021] The electrolyte may be for instance a lithium salt such as lithium perchlorate (LiClO_4), lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), lithium tetrafluoroborate (LiBF_4), lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6) lithium trifluoromethane sulfonate (LiCF_3SO_3), and bis-trifluoromethylsulfonyl imide lithium [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$], or the like.

[0022] The amount of electrolyte dissolved in the nonaqueous solvent ranges preferably from 0.2 mol/L to 2 mol/L.

[0023] The polymer holding the nonaqueous electrolyte solution may be for instance a polyethylene oxide derivative, a polypropylene oxide derivative, a polymer containing these derivatives, a copolymer of vinylidene fluoride (VdF) hexafluoropropylene (HFP), etc. The copolymerization ratio of HFP depends on the method used for synthesizing the copolymer, but it does not exceed ordinarily about 20wt%.

[0024] From the viewpoint of increasing conductivity, the positive electrode layer may contain a conducting material. Conducting materials include for instance artificial graphite, carbon black (for instance acetylene black or the like), nickel powder, etc.

[0025] As the above-mentioned collector may be used for instance aluminum expanded metal, aluminum mesh, aluminum punched metal, etc.

[0026] The band-like terminal sections may be a mere prolongation of the collector or may be formed of aluminum foil and be connected to the collector.

[0027] 2) Lithium ion-conductive polymer electrolyte layer 3

The electrolyte layer 3 contains a nonaqueous electrolyte solution and a polymer holding this electrolyte solution.

[0028] As the electrolyte solution and the polymer may be used the same substances as those described above for the positive electrode.

[0029] Inorganic fillers such as SiO_2 powder may be added in order to increase the compressive strength of the electrolyte layer.

[0030] 3) Negative electrode 4

In the constitution of the negative electrode 4, a negative electrode layer 10 containing a carbonaceous material for storing /discharging lithium ions, a nonaqueous electrolyte solution and a polymer holding this electrolyte solution, are provided onto both sides of a collector 9 made of copper and having a copper band-like terminal section 8.

[0031] The carbonaceous material may be for instance a material obtained by calcinating organic high-molecular compounds (for example, phenol resins, polyacrylonitriles, cellulose, etc.), by calcinating coke or mesophase pitch, or may be some representative carbonaceous material such as artificial graphite, natural graphite, etc. Amongst these is preferably used a carbonaceous material obtained by calcinating the above-mentioned mesophase pitch at a temperature of 500°C to 3000°C , under normal pressure or reduced pressure.

[0032] As the nonaqueous electrolyte solution and the polymer may be used the same substances described above for the positive electrode.

[0033] The negative electrode layer may contain conducting materials such as artificial graphite, natural graphite, carbon black, acetylene black, ketjen black, nickel powder, polyphenylene derivatives, etc., and fillers such as olefin polymers, carbon fibers or the like.

[0034] As the collector may be used for instance copper expanded metal, a copper mesh, copper punched metal, etc.

[0035] The band-like terminal section may be a mere prolongation of the collector or may be formed of copper foil and be connected to the collector.

[0036] 4) Sheathing film 13

This sheathing film 13 comprises, from the inner face outwards, a laminated film obtained by lamination of at least a thermal-bonding resin film, a metal foil, and a rigid resin film, in this order. As the thermal-bonding resin may be used for instance polyethylene (PE), an ionomer, ethylene vinyl acetate (EVA), etc. As the metal foil may be used for instance Al foil, Ni foil, etc., though Al foil capable of being made into thin films is preferred. As the rigid resin may be used for instance polyethylene terephthalate (PET), nylon, etc. The rigid resin film may comprise a combination of two or more films.

[0037] The radii 11 provided at the two corners of the positive electrodes 2 are of at least 1mm, preferably of 1.5 to 3 mm. If the radii 11 are smaller than 1 mm internal shorts between the positive /negative electrodes 2, 4 might be difficult to prevent.

[0038] The radii 12 provided at the two corners of the negative electrode 4 and the electrolyte layer 3 are of at least 1.5 mm,

preferably of 2 to 4 mm. If the radii 12 are smaller than 1.5 mm internal shorts between the positive /negative electrodes 2, 4 might be difficult to prevent.

[0039] As shown in FIG. 3, chamfers 16 may also be provided at each of the two corners of the positive electrode 2, at positions opposite the side out of which the band-like terminal sections 5, 8 protrude. Chamfers 17 may also be provided at each of the two corners of the equidimensional negative electrode 4 and the electrolyte layer 3, at positions opposite the side out of which the band-like terminal sections 5, 8 protrude.

[0040] The number of stacked cells is not restricted to three layers, and there may be two, four or more layers.

[0041] An example of a method for manufacturing the polymer electrolyte lithium secondary battery according to the present invention is explained next.

[0042] A positive electrode paste is prepared first by mixing in the presence of a solvent at least a polymer holding nonaqueous electrolyte solution, a lithium ion storable /dischargeable active substance and a plasticizer. This paste is then applied onto for instance a polyethylene terephthalate (PET) film and is dried into a sheet. Next, this sheet is thermally bonded to both sides of a collector having a band-like terminal section, leaving free portions for terminals; thereafter, chamfers or radii are made, for instance through die blanking, at each of the two corners positioned opposite the side out of which the band-like terminal sections protrude, to manufacture thereby a positive electrode material not impregnated in electrolyte

solution.

[0043] The plasticizer herein may be for instance dibutyl phthalate (DBP), dimethyl phthalate (DMP), ethylphthalylethyl glycolate (EPEG), etc.

5 [0044] A paste prepared by mixing first in the presence of a solvent at least a polymer holding a nonaqueous electrolyte solution and a plasticizer is applied onto for instance a polyethylene terephthalate (PET) film and is dried into a sheet. Chamfers or radii are then made on this sheet, while covered by the PET film, at each of
10 the two corners positioned opposite the side out of which the band-like terminal sections protrude, for instance through die blanking, to manufacture thereby an electrolyte layer not impregnated with electrolyte solution.

[0045] Further, a negative electrode paste is prepared first
15 by mixing in the presence of a solvent at least a polymer holding nonaqueous electrolyte solution, a lithium ion storable /dischargeable carbonaceous material and a plasticizer. This paste is then applied onto for instance a polyethylene terephthalate (PET) film and is dried into a sheet. Next, this sheet is thermally bonded to both sides of a
20 collector having a band-like terminal section, leaving free portions for terminals; thereafter, chamfers or radii are made, for instance through die blanking, at each of the two corners positioned opposite the side out of which the band-like terminal sections protrude, to manufacture thereby a negative electrode material not impregnated with electrolyte
25 solution.

[0046] Unit cells not impregnated with electrolyte solution

are then manufactured through lamination of the positive electrode material, the electrolyte layer, the negative electrode material, the electrolyte layer, and the positive electrode material, in this order, followed by thermal bonding. Next, the plasticizer is removed from the unit cells by solvent extraction, to yield plasticizer-eluted unit cells.

[0047] The plurality of plasticizer-eluted unit cells are then stacked and enveloped in a sheathing film; this sheathing film is filled through the opening thereof with nonaqueous electrolyte solution to impregnate the constituent members of the unit cells in electrolyte solution, after which the opening of the sheathing film is welded and an external lead connected to the terminal sections of the positive electrodes and the terminal sections of the negative electrodes of the unit cells is drawn out of the sheathing film through the welded portion thereof, to manufacture thereby a polymer electrolyte lithium secondary battery.

[0048] As explained above, the present invention is a polymer electrolyte lithium secondary battery obtained by laminating a plurality of unit cells comprising a lithium ion storable /dischargeable positive electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer, a lithium ion storable /dischargeable negative electrode, a lithium ion-conductive polymer electrolyte layer and a lithium ion storable /dischargeable positive electrode in this order, such that the surface area of the negative electrode is larger than that of the positive electrode, and the dimensions of the negative electrode are identical to those of the electrolyte layer, wherein radii are

provided, or chamfers are made, in at least two corners of the positive electrodes and the negative electrodes, and the electrolyte layers; during manufacturing, this allows preventing bending of the corner portions of the positive electrodes and the negative electrodes, and the electrolyte layers. As a result, internal shorts can be suppressed by preventing contact between positive /negative electrodes between cells, which allows obtaining with high productivity (high yield) a highly reliable polymer electrolyte lithium secondary battery.

[0049] Shorts caused by lithium dendrite formation upon charge/discharge can also be prevented since the surface area of the negative electrode constituting the unit cells is larger than that of the positive electrode, and the negative electrode has the same dimensions as the electrolyte layer.

[0050] [Examples]

Examples of the present invention are explained next in detail while referring to accompanying drawings.

[0051] (Example 1)

<Preparation of a positive electrode material not impregnated with nonaqueous electrolyte solution>

A mixture of lithium manganese complex oxide of constitutional formula LiMn_2O_4 as the active substance, carbon black, a copolymer powder of vinylidene fluoride-hexafluoropropylene (VdF-HFP), and dibutyl phthalate (DBP) was mixed in acetone to prepare a paste. The mixture proportions of the above LiMn_2O_4 , carbon black, VdF-HFP copolymer, and DBP are 56wt%, 5wt%, 17wt%, and 22wt%. Next, the paste was applied onto a polyethylene

terephthalate (PET) film to a thickness of 100 μm and a width of 200 mm, and was made into sheet.

[0052] To manufacture the positive electrode material not impregnated with nonaqueous electrolyte solution, the above positive electrode sheet (positive electrode layer) was then heat-bonded, using a hot roll, to both sides of a collector comprising aluminum expanded metal having an aluminum band-like terminal section, leaving free portions for terminals; this was followed by die blanking to yield a 30 mm x 52 mm positive electrode material not impregnated with electrolyte solution having 2 mm radii at each of the two corners positioned opposite the side out of which the band-like terminal sections protrude.

[0053] <Preparation of a negative electrode material not impregnated with nonaqueous electrolyte solution>

Mesophase pitch carbon fibers as the active substance were crushed and were thermally treated at 2800°C to yield a powder that was then mixed with a VdF-HFP copolymer powder and DBP in acetone to prepare a paste. The mixture proportions of the above carbon fiber powder, VdF-HFP copolymer powder, and DBP are 58 wt%, 17wt%, and 25wt%. Next, the paste was applied onto a polyethylene terephthalate (PET) film to a thickness of 100 μm and a width of 200 mm, and was made into a sheet. To manufacture the negative electrode material not impregnated with electrolyte solution, the obtained negative electrode sheet (negative electrode layer) was then heat-bonded, using a hot roll, onto both sides of a porous collector comprising copper expanded metal having a copper band-

like terminal section, leaving free portions for terminals; this was followed by die blanking to yield a 32 mm x 54 mm negative electrode material not impregnated with electrolyte solution having 2 mm radii at each of the two corners positioned opposite the side out of which the band-like terminal sections protrude.

[0054] <Preparation of a polymer electrode material not impregnated with nonaqueous electrolyte solution>

33.3 parts by weight of silicon oxide powder, 22.2 parts by weight of a VdF- HFP copolymer powder and 44.5 parts by weight of DBP were mixed in acetone to prepare a paste. Next, the paste was applied onto a polyethylene terephthalate (PET) film to a thickness of 100 μ m and a width of 200 mm, and was made into a sheet; after which the polymer electrode material not impregnated with nonaqueous electrolyte solution, sized to 32 mm x 54 mm through die-blanking, and having 2 mm radii at each of the two corners positioned opposite the side out of which the band-like terminal sections of the positive /negative electrode materials protrude, was prepared by lamination, as explained below.

[0055] <Preparation of a nonaqueous electrolyte solution>

To prepare a nonaqueous electrolyte solution, LiPF_6 as the electrolyte was dissolved into a concentration of 1 mol/l in a nonaqueous solvent obtained by mixing ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) at a volume ratio of 2:1.

[0056] Next, the obtained positive electrode material, the polymer electrode material, the negative electrode material, the polymer electrode material and the positive electrode material were

sequentially stacked in such a way that the terminal sections of the positive/negative electrode materials were positioned on the same side, then the stack was bonded through heat compression using rigid rolls heated at 125°C, to manufacture thereby unit cells not impregnated with nonaqueous electrolyte solution having a theoretical capacity of 85 mAh.

[0057] Next, the unit cells were immersed in a container filled with n-decane and were left to stand therein for 15 minutes under stirring with a magnetic stirrer. This procedure was repeated until the concentration of plasticizer (DBP) in n-decane was no larger than 20 ppm, as analyzed through gas chromatography, to remove thereby the plasticizer from each constituent member of the unit cells not impregnated with nonaqueous electrolyte solution.

[0058] The three plasticizer-eluted unit cells were then laminated, the band-like terminal sections of the positive electrodes were connected to an aluminum external lead, and the terminal sections of the negative electrodes were connected to a copper external lead. The unit cells were then enveloped in a sheathing film comprising, from the inner face outwards, PE film/Al film/ PET film, and having an opening on one side; the sheathing film was filled with nonaqueous electrolyte solution and, after impregnating the constituent members of the unit cells with electrolyte solution, the opening of the sheathing film was welded, and the external leads connected to the terminal sections of the positive electrodes and the terminal sections of the negative electrodes of the unit cells were drawn out of the sheathing film through the welded portion thereof, to

manufacture thereby fifty polymer electrolyte lithium secondary batteries as those shown in FIG. 1 and FIG. 2. These secondary batteries were thereafter charged at 17mA to 4.5 V.

[0059] (Comparative example 1)

5 50 polymer electrolyte lithium secondary batteries having three-layer laminated unit cells were manufactured as in Example 1, except that herein were used a positive electrode material, a negative electrode material, and a polymer electrode material without radii provided at the corners. These secondary batteries were thereafter
10 charged at 17mA to 4.5 V.

[0060] The number of defective batteries on account of internal shorts during the manufacturing process was then assessed for the secondary batteries obtained in Example 1 and Comparative
15 example 1. The results are given in Table 1 below.

[0061] Table 1

	No. of internal-short defective batteries during mfg. process
Example 1	1/50
Comparative example 1	20/50

Table 1 shows that the secondary batteries of Example 1, constituted by three-layer unit cells having positive electrodes provided with radii at the corners, and negative electrodes and
20 polymer electrolyte layers provided with the same radii, experienced far less faults caused by internal shorts during the manufacturing process than the secondary batteries of Comparative example 1,

constituted by three-layer unit cells having positive electrodes, negative electrodes and polymer electrolyte layers not provided with radii at the corners; the secondary batteries of Example 1 afford thus a remarkable increase in productivity (yield).

[0062] [Effect of the Invention]

As explained in detail above, the present invention has the notable effect of providing a highly reliable polymer electrolyte lithium secondary battery wherein shorts caused by lithium dendrite formation during charge/discharge can be prevented and wherein internal shorts can be prevented during the manufacturing process, and which can thus be obtained with high productivity (high yield).

[Brief Description of the Drawings]

FIG. 1 is a cross-sectional diagram illustrating the polymer electrolyte lithium secondary battery according to the present invention.

FIG. 2 is a plan view diagram of the unit cells of FIG. 1

FIG. 3 is a plan view diagram of the unit cells in another polymer electrolyte lithium secondary battery according to the present invention.

[Explanations of numerals]

1₁ – 1₃ unit cells

2 positive electrode

3 lithium ion-conductive polymer electrolyte layer

4 negative electrode

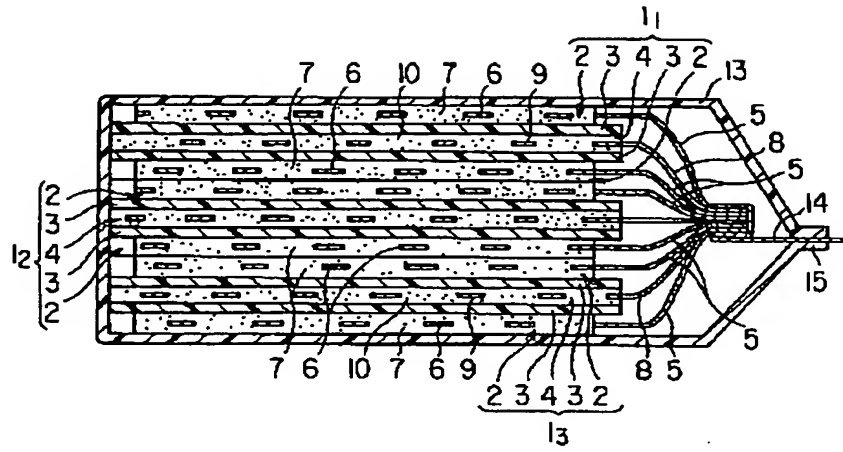
5 band-like terminal section of the positive electrode

11, 12 radii

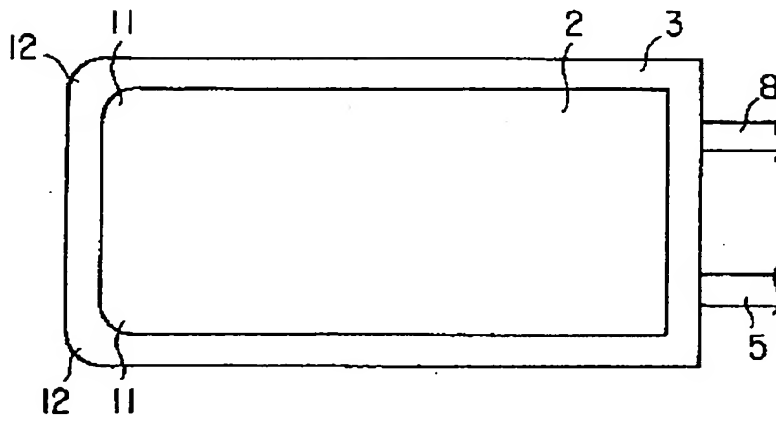
13 sheathing film

16, 17 chamfers

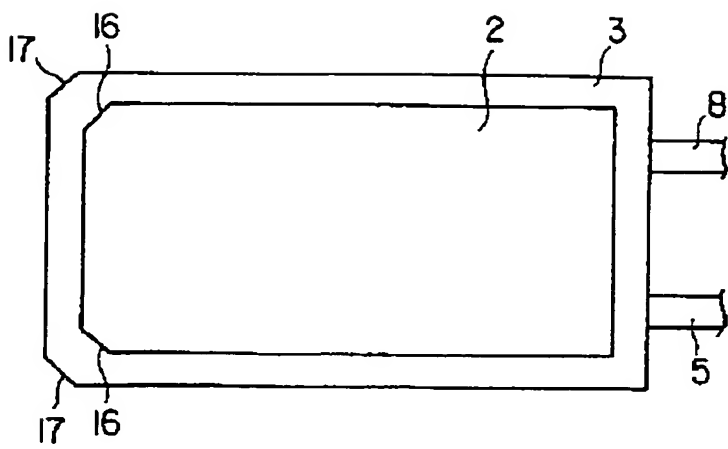
[FIG. 1]



[FIG. 2]



[FIG. 3]



31例1

電池の構造

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-149994

(P2000-149994A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 1 4
			Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-326792

(22) 出願日 平成10年11月17日 (1998.11.17)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

Fターム(参考) 5H014 AA06 CC01 CC07 HH06

5H029 AJ14 AK02 AK03 AL06 AM03

AM04 AM05 AM07 AM16 BJ04

BJ12 CJ01 DJ06 DJ12 EJ12

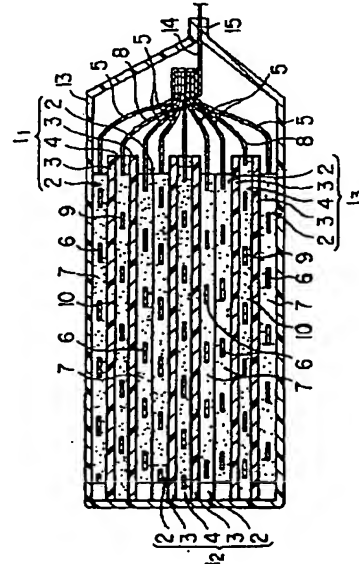
HJ03 HJ12

(54) 【発明の名称】 高分子電解質リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電時におけるリチウムデンドライトの発生によるシートを防止できると共に、製造工程における内部短絡を防止した高信頼性の高分子電解質リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極とをこの順序で積層した構造で、前記負極が前記正極より面積が大きく、前記負極と前記電解質層が同寸法であるユニットセルを複数積層した高分子電解質リチウム二次電池において、前記正極と前記負極および電解質層の少なくとも2つのコーナ部にアール設けるか、もしくは面取りすることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極とをこの順序で積層した構造で、前記負極が前記正極より面積が大きく、前記負極と前記電解質層が同寸法であるユニットセルを複数積層した高分子電解質リチウム二次電池において、

前記正極と前記負極および電解質層の少なくとも2つのコーナ部にアール設けるか、もしくは面取りすることを特徴とする高分子電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質を含む懸濁液が塗布された集電体からなる正極と非水電解液を具備した非水電解質二次電池が知られている。

【0003】しかしながら、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極を備えた二次電池は、充放電サイクルを繰り返すと負極にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0004】このようなことから、負極に、例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含む懸濁液が塗布された集電体を用いた非水電解質二次電池が提案されている。前記二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0005】一方、米国特許第5,429,891号明細書には正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能なリチウムインターカレーション電池、つまり高分子電解質リチウム二次電池が開示されている。このような高分子電解質リチウム二次電池は次のような方法により製造されている。

【0006】まず、DBP（ジブチルフタレート）のような後から除去することができる可塑剤と、ビニリデンフロライド（VdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合体と、リチウムを吸蔵・放出可能な正極材料とを溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形

し、得られたシートを集電体に積層することにより電解液未含浸正極素材を作製する。また、可塑剤と、VdF-HFPの共重合体とを溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形して電解液未含浸セパレータシートを作製する。さらに、可塑剤と、VdF-HFPの共重合体と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料とを溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形し、得られたシートを集電体に積層することにより電解液未含浸負極素材を作製する。つづいて、前記正極素材、セパレータシート、負極素材、セパレータシートおよび正極素材をこの順序で積層し、熱圧着して電解液未含浸ユニットセルを作製する。なお、リチウムデンドライトを防止するために負極の面積を正極のそれより大きくしている。また、前記セパレータシートは正負極の内部短絡を防止するために負極素材と同等の面積を有する。ひきつづき、このユニットセル中の可塑剤を溶媒により抽出、除去する。その後、前記ユニットセルを複数積層すると共に並列接続し、これらユニットに非水電解液を含浸させることにより高分子電解質リチウム二次電池を製造する。このような二次電池は、外部負荷との接続のために前記ユニットセルの同一側面から2つの正極の端子部と負極の端子部がそれぞれ延出され、前記各正極の端子部および負極の端子部は先端で外部リードとそれぞれ接続された構造を有するこのような従来の高分子電解質リチウム二次電池は、ユニットセルが実質的に液体成分を含まず、その構成層が一体化されているため、ラミネートフィルムのような簡易な外装材を用いることができ、薄型、軽量で安全性に優れている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の高分子電解質リチウム二次電池はデンドライトの防止のために負極の面積を正極の面積より大きくしたため、前記負極のコーナ部が折れ曲がってこのユニットセルと隣接するユニットセルの正極とせしよくして内部短絡を生じるという問題があった。

【0008】本発明は、充放電時におけるリチウムデンドライトの発生によるシートを防止できると共に、製造工程における内部短絡を防止した高分子電解質リチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る高分子電解質リチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極とをこの順序で積層した構造で、前記負極が前記正極より面積が大きく、前記負極と前記電解質層が同寸法であるユニットセルを複数積層した高分子電解質リチウム二次電池において、前記正極と前記負極および電解質層の少なくとも2つのコーナ部にアール設け

るか、もしくは面取りすることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る高分子電解質リチウム二次電池を図1、図2を参照して説明する。

【0011】複数、例えば3つのユニットセル11~13は、互いに積層して並列接続されている。前記各ユニットセル11~13は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極2と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層3と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極4と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層3と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極2とをこの順序で積層、一体化した構造を有する。

【0012】前記負極4は、前記各正極2に比べて大きな面積を有し、かつ前記電解質層3は前記負極4と同じ面積を有する。

【0013】前記各正極2は、それぞれ外部に延出した帯状端子部5を持つ集電体6に正極層7を担持させた構造を有する。前記負極4は、外部に延出した帯状端子部8を持つ集電体9に負極層10を担持させた構造を有する。前記正極2の帯状端子部5および前記負極4の帯状端子部8は、それぞれ前記ユニットセル11~13の同一側面から延出され、かつ前記各正極2の帯状端子部5は前記負極4を挟んで互に対向して配置されている。

【0014】前記各正極2は、図2に示すように前記帯状端子部5、8の延出側面と反対側に位置する2つのコーナー部にそれぞれアール11が設けられている。また、互いに同寸法の前記負極4および電解質層3は前記帯状端子部5、8の延出側面と反対側に位置する2つのコーナー部にそれぞれアール12が設けられている。

【0015】前記各ユニットセル11~13は、外装フィルム13内に収納され、そのフィルム13の開口部を融着することにより気密に封止されている。前記各ユニットセル11~13の各正極2の帯状端子部5は、それらの先端が前記外装フィルム13内で互いに束ねられ、外部リード14の一端に接続されている。この外部リード14は、前記外装フィルム13の融着部15を通して外部に延出されている。前記各ユニットセル11~13の負極4の帯状端子部8は、前記外装フィルム13内で外部リード(図示せず)の一端に接続され、かつこの外部リードは前記外装フィルム13の融着部15を通して外部に延出されている。

【0016】次に、前記正極2、前記リチウムイオン伝導性高分子電解質層3、前記負極4および外装フィルム13について説明する。

【0017】1) 正極2

この正極2は、アルミニウム製帯状端子部5を持つアルミニウム製集電体6の両面にリチウムイオンを吸蔵放出する活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層7が担持された構造を有する。

【0018】前記活物質としては、種々の酸化物(例えば LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えば LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど)や、カルコゲン化合物(例えば、二硫化チタン、二硫化モリブテンなど)等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0019】前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0020】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0021】前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ 等のリチウム塩を挙げることができる。

【0022】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.2\text{mol/L} \sim 2\text{mol/L}$ とすることが望ましい。

【0023】前記非水電解液を保持するポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体等を用いることができる。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0024】前記正極層は、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。この導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック(例えばアセチレンブラックなど)、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0025】前記集電体としては、例えばアルミニウム製エキスパンドメタル、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製バンチドメタル等を用いることができる。

【0026】前記帯状端子部は、前記集電体をそのまま

延出するか、または前記集電体に接続されたアルミニウム箔から形成される。

【0027】2) リチウムイオン伝導性高分子電解質層3

この電解質層3は、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0028】前記非水電解液及び前記ポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0029】前記電解質層は、圧縮強度を向上させるためにSiO₂粉末のような無機フィラーを添加してもよい。

【0030】3) 負極4

この負極4は、銅製帯状端子部8を持つ銅製の集電体9の両面にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む負極層10が担持された構造を有する。

【0031】前記炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、500℃～3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記メソフェーズピッチを焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0032】前記非水電解液及び前記ポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0033】前記負極層は、人造グラファイト、天然グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ニッケル粉末、ポリフェニレン誘導体等の導電性材料、オレフィン系ポリマーや炭素繊維等のフィラーを含むことを許容する。

【0034】前記集電体としては、例えば銅製エキスパンドメタル、銅製メッシュ、銅製パンチドメタル等を用いることができる。

【0035】前記帯状端子部は、前記集電体をそのまま延出するか、または前記集電体に接続された銅箔から形成される。

【0036】4) 外装フィルム13

この外装フィルム材13は、内面側から熱融着性樹脂フィルム、金属箔および剛性を有する樹脂フィルムを少なくともこの順序で積層した積層フィルムからなる。前記熱融着性樹脂としては、例えばポリエチレン(PE)、アイオノマー、エチレンビニルアセテート(EVA)等を用いることができる。前記金属箔としては、例えばAl箔、Ni箔等をも用いることができるが、薄膜化が可能なAl箔が好ましい。前記剛性を有する樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ナ

イロン等を用いることができる。ただし、前記剛性を有する樹脂フィルムは2種以上のフィルムを組み合わせてもよい。

【0037】前記正極2の2つのコーナ部に設けられるアール11は、1mm以上、好ましくは1.5～3mmであることが望ましい。このアール11を1mm未満にすると、正負極2、4間の短絡を防止することが困難になる恐れがある。

【0038】前記負極4および電解質層3の2つのコーナ部に設けられるアール12は、1.5mm以上、好ましくは2～4mmであることが望ましい。このアール12を1.5mm未満にすると、正負極2、4間の短絡を防止することが困難になる恐れがある。

【0039】なお、前記正極2は、図3に示すように前記帯状端子部5、8の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれ面取り16を設けたり、互いに同寸法の前記負極4および電解質層3は前記帯状端子部5、8の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれ面取り17を設けてもよい。

【0040】また、前記ユニットセルの積層数は3層に限らず、2層、4層以上にしてもよい。

【0041】次に、本発明に係わる高分子電解質リチウム二次電池の製造方法の一例を以下に説明する。

【0042】まず、少なくとも非水電解液を保持するポリマー、リチウムを吸蔵・放出可能な活物質および可塑剤を溶媒の存在下で混合して正極用ペーストを調製する。つづいて、このペーストを例えばポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布、乾燥してシート化する。ひきつづき、このシートを帯状の端子部を有する集電体の前記端子部を除く部分の両面に熱圧着した後、例えば金型での打ち抜きにより前記帯状端子部の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれアールまたは面取りを有する電解液未含浸正極素材を作製する。

【0043】前記可塑剤としては、例えばフタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジメチル(DMP)、エチルフタリルエチルグリコレート(PEG)等を挙げることができる。

【0044】また、少なくとも非水電解液を保持するポリマーおよび可塑剤を溶媒の存在下で混合したペーストを例えばポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布、乾燥してシート化する。つづいて、このシートをPETフィルムに被覆した状態で、例えば金型での打ち抜きにより前記正極素材の帯状端子部の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれアールまたは面取りを有する電解液未含浸電解質層を作製する。

【0045】さらに、少なくとも非水電解液を保持するポリマー、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料および可塑剤を溶媒の存在下で混合して負極用ペーストを調製する。つづいて、このペーストを例えばポリエチレン

テレフタレート（PET）フィルム上に塗布、乾燥してシート化する。ひきつづき、このシートを帯状の端子部を有する集電体の前記端子部を除く部分の両面に熱圧着した後、例えば金型での打ち抜きにより前記帯状端子部の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれアールまたは面取りを有する電解液未含浸負極素材を作製する。

【0046】次いで、前記正極素材、電解質層、負極素材、電解質層および正極素材をこの順序で積層し、熱圧着して電解液未含浸ユニットセルを作製する。つづいて、このユニットセル中の可塑剤を溶媒により抽出、除去することにより可塑剤溶出ユニットセルを作製する。

【0047】次いで、前記可塑剤溶出ユニットセルを複数積層した後、外装フィルム内に収納し、この外装フィルムの開口部から非水電解液を注入して前記各ユニットセルの構成部材に電解液を含浸した後、前記外装フィルムの開口部を融着すると共に前記ユニットセルの正極の端子部および負極の端子部にそれぞれ接続された外部リードをこの融着部を通して外部に延出させることにより高分子電解質リチウム二次電池を製造する。

【0048】以上説明した本発明によれば、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン伝導性高分子電解質層と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極とをこの順序で積層した構造で、前記負極が前記正極より面積が大きく、前記負極と前記電解質層が同寸法であるユニットセルを複数積層した高分子電解質リチウム二次電池において、前記正極と前記負極および電解質層の少なくとも2つのコーナ部にアール設けるか、もしくは面取りすることによって、製造工程中に前記正極と前記負極および電解質層のコーナ部での折り曲がりを防ぐことができる。その結果、ユニットセル間での正負極の接触を防止して内部短絡を抑制できるため、高信頼の高分子電解質リチウム二次電池を高い生産性（高歩留まり）で得ることができる。

【0049】また、前記各ユニットセルを構成する前記負極の面積を前記正極の面積より大きくし、かつ前記負極と前記電解質層を同寸法にすることによって、充放電時におけるリチウムデンドライトの発生によるショートを防止できる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0051】（実施例1）

<非水電解液未含浸の正極素材の作製> 活物質として組成式が LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物と、カーボンブラックと、アセトンにビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VdF-HFP）の共重合体粉末と、フタル酸ジブチル（DBP）の

混合物をアセトン中で混合してペーストを調製した。なお、前記 LiMn_2O_4 、カーボンブラック、VdF-HFP共重合体粉末およびDBPの混合比率は、56重量%、5重量%、17重量%、22重量%である。つづいて、前記ペーストをポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に厚さ100 μm 、幅200mmになるように塗布し、シート化した。

【0052】次いで、前記正極シート（正極層）をアルミニウム製の帯状端子部を有するアルミニウム製エキスパンドメタルからなる集電体の前記端子部を除く両面に熱ロールで加熱圧着した後、金型で打ち抜くことにより30mm×52mmの寸法で前記帯状端子部の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれ2mmのアールを有する電解液未含浸正極素材を作製した。

【0053】<非水電解液未含浸の負極の作製> 活物質としてメソフェーズピッチ系炭素繊維を粉碎後、2800℃で熱処理した粉末と、VdF-HFP共重合体粉末とDBPとをアセトン中で混合することによりペーストを調製した。なお、前記炭素繊維の粉末、VdF-HFP共重合体粉末およびDBPの混合比率は、58重量%、17重量%、25重量%である。つづいて、前記ペーストをポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に厚さ100 μm 、幅200mmになるように塗布し、シート化した。得られた負極シート（負極層）を銅製の帯状端子部を有する銅製エキスパンドメタルからなる多孔質集電体の前記端子部を除く両面に熱ロールで加熱圧着した後、金型で打ち抜くことにより32mm×54mmの寸法で前記帯状端子部の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれ2mmのアールを有する電解液未含浸負極素材を作製した。

【0054】<非水電解液未含浸高分子電解質素材の作製> 酸化ケイ素粉末33.3重量部、VdF-HFP共重合体粉末22.2重量部およびDBP44.5重量部とをアセトン中で混合することによりペーストを調製した。つづいて、前記ペーストをポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に厚さ100 μm 、幅200mmになるように塗布し、シート化した後、金型で打ち抜くことにより32mm×54mmの寸法で後述する積層後において前記正負極素材の帯状端子部の延出側面と反対側に位置する2つのコーナ部にそれぞれ2mmのアールを有する非水電解液未含浸高分子電解質素材を作製した。

【0055】<非水電解液の調製> エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）が体積比で2：1の割合で混合された非水溶媒に電解質としての LiPF_6 をその濃度が1mol/lになるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0056】次いで、得られた正極素材、高分子電解質素材、負極素材、高分子電解質素材および正極素材を前記正負極素材の端子部が同じ側面に位置するようにこの

順序で重ね、これらを125℃に加熱した剛性ロールにて加熱圧着することにより理論容量85mAhの非水電解液未含浸ユニットセルを作製した。

【0057】次いで、前記ユニットセルをn-デカンが収容された容器内に浸漬し、容器内に入れたマグネットスターで攪拌しながら、15分間静置した。この操作をガスクロマトグラフィによるn-デカン中の可塑剤(DBP)の濃度が20ppm以下になるまで繰り返し行うことにより非水電解液未含浸ユニットセルの各構成部材から可塑剤を除去した。

【0058】次いで、3つの可塑剤溶出ユニットセルを積層し、各正極の帯状端子部をアルミニウム製外部リードを接続し、かつ負極の端子部を銅製外部リードを接続した。つづいて、これらを一辺が開口された内面側からPEフィルム/AIフィルム/PETフィルムからなる外装フィルムに収納し、この外装フィルム内に前記非水電解液を注入し、前記各ユニットセルの構成部材に電解液を含浸した後、前記外装フィルムの開口部を融着すると共に前記ユニットセルの各正極の端子部および負極の端子部にそれぞれ接続された外部リードをこの融着部を通して外部に延出させることにより前述した図1および図2に示す構造を有する50個の高分子電解質リチウム二次電池を製造した。この後、これら二次電池を17mAで4.5Vまで充電した。

【0059】(比較例1)コーナ部にアールを設けない正極素材と負極素材および高分子電解質素材を用いた以外、実施例1と同様な方法により3層積層ユニットセルを有する50個の高分子電解質リチウム二次電池を製造した。この後、これら二次電池を17mAで4.5Vまで充電した。

【0060】得られた実施例1および比較例1の二次電池について、製造工程中における内部短絡不良数を調べた。その結果を下記表1に示す。

【0061】

【表1】

	製造工程中の内部短絡不良数
実施例1	1/50
比較例1	20/50

前記表1から明らかなようにコーナ部にアールを設けた正極と同アールを設けた負極および高分子電解質層を有する3層のユニットセル構造である実施例1の二次電池は、コーナ部にアールを付けていない正極、負極および高分子電解質層を有する3層のユニットセル構造の比較例1の二次電池に比べて製造工程中における内部短絡の不良を大幅に低減でき、生産性(歩留まり)を著しく向上できることがわかる。

【0062】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、充放電時におけるリチウムデンドライトの発生によるショートを防止できると共に、製造工程における内部短絡を防止した高信頼性の高分子電解質リチウム二次電池を高い生産性(高歩留まり)で得ることができる等顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る高分子電解質リチウム二次電池を示す断面図。

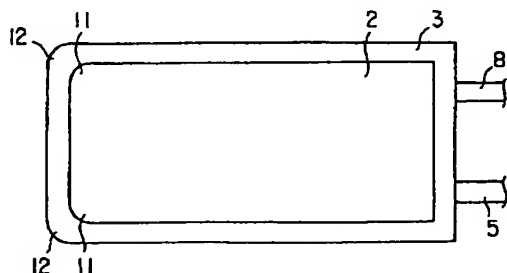
【図2】図1のユニットセルの平面図。

【図3】本発明に係る他の高分子電解質リチウム二次電池におけるユニットセルの平面図。

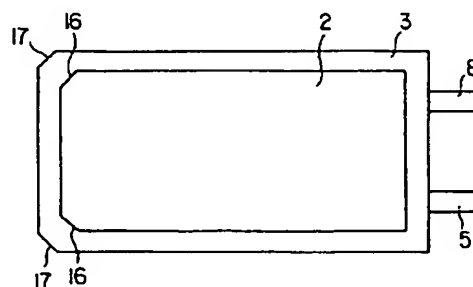
【符号の説明】

- 11…ユニットセル、
- 2…正極、
- 3…リチウムイオン伝導性高分子電解質層、
- 4…負極、
- 5…正極の帯状端子部、
- 11、12…アール、
- 13…外装フィルム、
- 16、17…面取り。

【図2】



【図3】



【図1】

